

этой соли МКЦ имеют самые меньшие значения. Это можно объяснить тем, что кроме простого электростатического взаимодействия катиона меди с карбоксильной группой происходит и комплексообразование, усиливающее спивку целлюлозных цепей. Парциальное поглощение медной солью МКЦ из бинарных систем довольно больших количеств воды обусловлено интенсивной гидратацией ионов меди.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
25 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. U g u h a r t, N. E c k e r s a l l, J. Text. Inst., 23, 163, 1932.
2. C. C. G i b b o n s, J. Text. Inst., 44, 201, 1953.
3. Дж. Хонимен, Успехи химии целлюлозы и крахмала. Изд-во иностр. лит., 1962.
4. В. Е. Капуцкий, Ф. Н. Капуцкий, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 6, 42, 1970.
5. В. Е. Капуцкий, Ф. Н. Капуцкий, Вестник БГУ, 2, 19, 1970.
6. Г. Л. Старобинец, Л. В. Новицкая, Сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», 1966, стр. 14.
7. В. Е. Капуцкий, Диссертация, 1971.

УДК 541(64+67):620.183

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

*А. А. Дулов, А. И. Шерле, М. Я. Кушнерев,  
Е. Ф. Разводовский, В. В. Кузина, Л. А. Абрамова,  
А. А. Берлин*

Известно, что полупроводниковые свойства целого ряда высокомолекулярных соединений обусловлены наличием в их структуре системы сопряженных двойных связей [1]. Кроме того, ион-радикальные соли тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) — представители нового класса органических полупроводников, открытого в последние годы, не содержат в своей структуре развитой системы сопряжения и, тем не менее, обладают высокими значениями электропроводности [2—4]. В таких солях общей формулы  $M^+T\bar{C}X\bar{M}^-$  (простые) и  $M^+T\bar{C}X\bar{M}^-T\bar{C}X\bar{M}^0$  (комплексные) — катионы  $M^+$  имеют самую разнообразную химическую природу. Это могут быть металлы, различные органические соединения, полимеры.

Представляло интерес выяснить, какое влияние оказывает строение цепи полимерного катиона на электропроводность и структурную упорядоченность ион-радикальных солей и проследить за изменением этих характеристик на последовательных стадиях синтеза и для разных составов названных соединений.

В качестве исходных веществ для получения полимерных катионов были выбраны полимеры трех классов: 1) поливинилены — поли-2-метил-5-этилпироридин (ПЭП); 2) полимеры с насыщенными С—С-связями в основной цепи — поли-2-метил-5-винилпироридин (ПВП) и поли-N-винил-3-метилпироридин (ПВМП); 3) полимеры с атомом азота в основной цепи — производные полиметиленаминов (ПМА) и поликонидина (ПК).

#### Экспериментальная часть

Соли на основе ПЭП ( $M=10^3$ ) и ПВП ( $M=10^6$ ) получали по [5], ПВМП ( $M=10^4$ ) — по [6], четвертичные соли ПМА ( $M=10^4$ ) — по [7], ПК — по [8]. Простые ион-радикальные соли синтезировали реакцией обмена четвертичных солей соответствующих полимеров с литиевыми солями ТЦХМ в растворе ацетонитрила; комплексные (сложные) соли — обработкой простых солей ТЦХМ в растворе [5], парах или при перемешивании в вибромельнице [4]. В ряде случаев комплексные соли получали непосредственно из исходных полимеров или из соответствующих четвертичных солей обработкой последних рассчитанным количеством ТЦХМ и LiTЦХМ [2].

Таблица 1

Свойства полимеров и полученных на их основе четвертичных и простых ион-радикальных солей

Шифр соединения	Формула	Электрические свойства		Концентрация НМЦ $N \cdot 10^{-15}, \text{с}^{-1}$
		$-1g\sigma_{50^\circ}$	$E_\sigma, \text{эв}$	
ПЭП-1		13,7	—	0,5
ПЭП-2Ж		11,8	—	0,75
ПЭП-3А		9,1	0,52	150
ПЭП-3Б		4,8	0,27	180
ПЭП-3Д		5,2	0,30	320
ПВП-1		14,2	1,80	—
ПВП-2Е		11,2	1,20	—
ПВМП-2		9,5	—	—
ПВМП-3		11,0	0,89	36
ПМА-21		7,3	0,76	—
ПМА-22		8,0	1,09	—
ПМА-31		5,0	0,30	75
ПМА-32		10,1	0,51	—
ПМА-33		9,2	0,53	—
ПК-2		13,0	—	—
ПК-3		13,0	—	14

Структурные формулы полученных соединений приведены в табл. 1. Первая цифра в шифре соединения может означать: 1 – исходный полимер, 2 – четвертичную соль, 3 – простую ион-радикальную соль и 4 – комплексную ион-радикальную соль. Процент алкилирования (в случае четвертичных солей) или соответствующее ему содержание ТЦХМ (в простых ион-радикальных солях ПЭП, ПВП и ПВМП) обозначали буквами: А – 30, Б – 42, Г – 52, Д – 73, Е – 82 и Ж – 88%. Содержание ТЦХМ в простых ион-радикальных солях ПМА и ПК составляло 88–90%.

Рентгенограммы снимали на рентгеновской установке УРС-50-И с использованием излучения  $\text{Cu}_\alpha$  и никелевого фильтра. Скорость счетчика – 1 град/

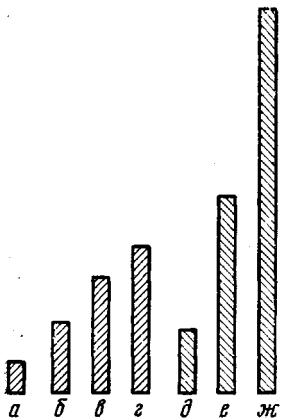


Рис. 1

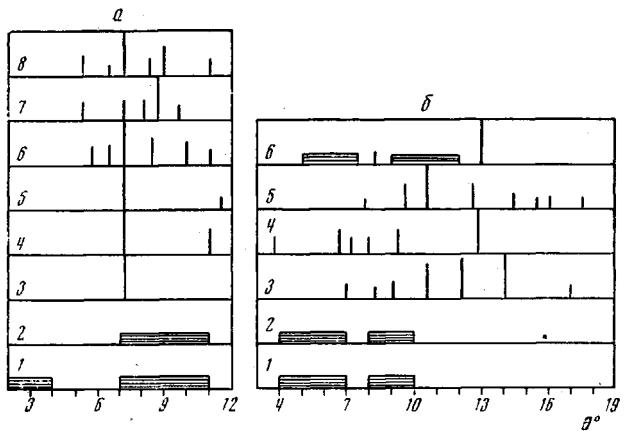


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма роста степени кристалличности ПЭП в процессе его модификации:

а — ПЭП-2В, б — ПЭП-2Г, в — ПЭП-2Е, г — ПЭП-2Ж, д — ПЭП-3В, е — ПЭП-3Ж и ж — ПЭП-41  
 Рис. 2. Рентгеновские штрихдиаграммы ПЭП и солей на его основе (а) и солей ПМА и ПК (б):

а: 1 — ПЭП-1, 2 — ПЭП-2А, 3 — ПЭП-2В, 4 — ПЭП-2Г, 5 — ПЭП-2Е, 6 — ПЭП-2Ж, 7 — ПЭП-3Д и 8 — ПЭП-41; б: 1 — ПК-2, 2 — ПК-3, 3 — ПМА-22, 4 — ПМА-32, 5 — ПМА-21 и 6 — ПМА-31

/мин, скорость ленты самописца — 120 мм/час. Диафрагмирующая щель — 0,5 мм. Градусная сетка отбивалась в масштабе  $\theta = 1^\circ \geq 1$  мм.

Электропроводность измеряли на постоянном токе тераомметром Е6-3 в вакууме  $10^4$  тор в интервале температур 20—100 или  $150^\circ$  с использованием образцов, таблетированных под давлением 5000 атм. Торцы таблеток покрывали слоем графита. Энергию активации проводимости  $E_a$  рассчитывали из значений удельной электропроводности  $\sigma$  по уравнению  $\sigma = \sigma_0 e^{E_a/kT}$ .

Ранее было показано [5], что при переходе от незаряженных полимеров к ион-радикальным солям изменяется структура макромолекулы. Представляло интерес выяснить, влияют ли на эти изменения химическая природа исходных соединений и кристаллическая структура вещества.

Результаты рентгенографического исследования, представленные в форме диаграммы на рис. 1, показывают, что уже на стадии алкилирования исходного аморфного ПЭП, т. е. при образовании его четвертичной соли, заметно установление слабо выраженного порядка (рис. 1, а). С увеличением процента алкилирования степень кристалличности постепенно возрастает (рис. 1, а—г). Переход от четвертичных солей (а, г) к ион-радикальным простым (д, е) и далее — комплексным (ж) сопровождается дальнейшим повышением степени кристалличности. При этом упорядоченность тем выше, чем больше содержание ТЦХМ (ср. д и е).

Расчет величин межплоскостных расстояний кристаллической решетки солей, полученных на основе ПЭП, показывает, что решетка, образующаяся на стадии алкилирования, сохраняется для всех четвертичных солей, независимо от процента алкилирования. При переходе от четвертичных солей к ион-радикальным дифракционная картина меняется (рис. 2, а), что указывает на изменение симметрии кристалла в процессе обменной реакции.

Четвертичные соли ПМА с тремя (ПМА-21) и шестью (ПМА-22) метиленовыми мостиками в звене — кристаллические полимеры [7]. При переходе к соответствующим ион-радикальным солям (ПМА-31 и ПМА-32) происходит структурная перестройка их молекул, что приводит к изменению симметрии кристалла с сохранением кристалличности системы. Действительно, межплоскостные расстояния ион-радикальных солей этих полимеров резко отличаются от значений, найденных для их четвертичных

солей (рис. 2, б). Интересно, что при замене ионов брома в образце ПМА-21 на более громоздкие ион-радикалы ТЦХМ<sup>-</sup> (образец ПМА-31) наряду с новой кристаллической фазой появляется аморфная составляющая. Переход от аморфной четвертичной соли поликонидина (ПК-2) к ион-радикальной (ПК-3) не вызывает появления кристаллической структуры.

Таким образом, в зависимости от природы поликатиона структура ион-радикальных солей может быть как кристаллической, так и аморфной.

В тех случаях, когда есть тенденция к возникновению упорядоченности, появление и увеличение содержания заряженных звеньев в макромолекуле ТЦХМ<sup>-</sup> или ТЦХМ<sup>0</sup> способствует росту степени кристалличности системы.

Переходя к электрическим свойствам изученных соединений (табл. 1), отметим, что незаряженные полимеры (ПЭП-1 и ПВП-1), несмотря на наличие в структуре одного из них сопряженных двойных связей, обладают низкой электрической проводимостью. Образование солей четвертичного азота приводит к увеличению электропроводности независимо от класса исходного полимера (ср. ПЭП-1 и ПЭП-2, ПВП-1 и ПВП-2). Интересно, что в том случае, когда четвертичный азот заместителя приближен к основной цепи полимера, удельная электропроводность σ соли выше (ср. ПВП-2 и ПВМП-2).

Переход от четвертичных к ион-радикальным солям сопровождается в полимерах с системой сопряжения дальнейшим падением сопротивления (ср. ПЭП-2 с ПЭП-3). При этом, как и в случае самих четвертичных солей (рис. 3), обнаружено улучшение электрических свойств с ростом концентрации анионов. В насыщенных полимерах замена противоиона на ТЦХМ<sup>-</sup> не сопровождается, в отличии от ПЭП, понижением сопротивления (ср. ПВМП-2 и ПВМП-3).

Рассматривая электрические свойства солей ПМА, следует, прежде всего, обратить внимание на роль длины метиленовых цепочек *n*. Увеличение *n* от 3 до 6 как в четвертичных, так и ион-радикальных солях, приводит к росту энергии активации проводимости и сопротивления (ср. ПМА-21 и ПМА-22 и ПМА-31 и ПМА-32). Дальнейшее увеличение *n* от 6 до 10 уже не влияет на величины электрических параметров (ПМА-32 и ПМА-33). Замена Br<sup>-</sup> на ТЦХМ<sup>-</sup> улучшает электрические свойства солей. Это обнаружено как для образцов с *n*=3 (ПМА-21 и ПМА-31), так и для образцов с *n*=6 (ПМА-22 и ПМА-32), хотя для последних наблюдается лишь понижение *E<sub>a</sub>*. Существенно, однако, что в случае, когда четвертичный азот в основной цепи связан с объемистыми заместителями, которые могут создавать стерические затруднения для межмолекулярных взаимодействий, переход от четвертичных солей к ион-радикальным не сопровождается ростом электропроводности (ПК-2 и ПК-3).

Введение ТЦХМ<sup>0</sup> в структуру ион-радикальных солей вызывает значительное увеличение σ (табл. 2) для всех типов изученных полимеров, независимо от строения полимерного катиона. При этом для полимеров с простыми связями С—С в основной цепи обнаруживается эффект насыщения электропроводности — для солей ПВМП при 0,5 моля ТЦХМ<sup>0</sup> на основу полимера, а для солей ПМА при 0,1 моля ТЦХМ<sup>0</sup>. Для комплексных солей ПЭП найдены более высокие значения σ, чем для солей ПВМП с тем же содержанием нейтрального ТЦХМ (ср. ПЭП-41 и ПВМП-42).

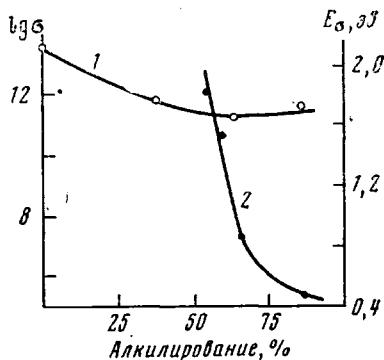


Рис. 3. Влияние количества заряженных звеньев в макромолекуле σ (1) и  $E_a$  (2) ПЭП и его четвертичных солей

приближен к основной цепи полимера, удельная электропроводность σ соли выше (ср. ПВП-2 и ПВМП-2).

Переход от четвертичных к ион-радикальным солям сопровождается в полимерах с системой сопряжения дальнейшим падением сопротивления (ср. ПЭП-2 с ПЭП-3). При этом, как и в случае самих четвертичных солей (рис. 3), обнаружено улучшение электрических свойств с ростом концентрации анионов. В насыщенных полимерах замена противоиона на ТЦХМ<sup>-</sup> не сопровождается, в отличии от ПЭП, понижением сопротивления (ср. ПВМП-2 и ПВМП-3).

Рассматривая электрические свойства солей ПМА, следует, прежде всего, обратить внимание на роль длины метиленовых цепочек *n*. Увеличение *n* от 3 до 6 как в четвертичных, так и ион-радикальных солях, приводит к росту энергии активации проводимости и сопротивления (ср. ПМА-21 и ПМА-22 и ПМА-31 и ПМА-32). Дальнейшее увеличение *n* от 6 до 10 уже не влияет на величины электрических параметров (ПМА-32 и ПМА-33). Замена Br<sup>-</sup> на ТЦХМ<sup>-</sup> улучшает электрические свойства солей. Это обнаружено как для образцов с *n*=3 (ПМА-21 и ПМА-31), так и для образцов с *n*=6 (ПМА-22 и ПМА-32), хотя для последних наблюдается лишь понижение *E<sub>a</sub>*. Существенно, однако, что в случае, когда четвертичный азот в основной цепи связан с объемистыми заместителями, которые могут создавать стерические затруднения для межмолекулярных взаимодействий, переход от четвертичных солей к ион-радикальным не сопровождается ростом электропроводности (ПК-2 и ПК-3).

Введение ТЦХМ<sup>0</sup> в структуру ион-радикальных солей вызывает значительное увеличение σ (табл. 2) для всех типов изученных полимеров, независимо от строения полимерного катиона. При этом для полимеров с простыми связями С—С в основной цепи обнаруживается эффект насыщения электропроводности — для солей ПВМП при 0,5 моля ТЦХМ<sup>0</sup> на основу полимера, а для солей ПМА при 0,1 моля ТЦХМ<sup>0</sup>. Для комплексных солей ПЭП найдены более высокие значения σ, чем для солей ПВМП с тем же содержанием нейтрального ТЦХМ (ср. ПЭП-41 и ПВМП-42).

Следует отметить, что длительное хранение полимеров на воздухе приводит к снижению  $\sigma$ . Так, для образца ПЭП-3Б по истечении 1 года обнаружены значения  $\sigma_{50} = 10,2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и  $E_a = 0,95 \text{ эв}$ .

### Результаты и их обсуждение

Сопоставление полученных результатов показывает, что полупроводниковые свойства рассматриваемых систем определяются различными факторами. Прежде всего, это электронное взаимодействие по цепи, которое у полимеров с системой сопряжения выше, чем у соответствующих насыщенных полимеров. Уменьшение электропроводности солей ПМА с увели-

Таблица 2

#### Свойства комплексных ион-радикальных солей

Шифр соединения	Содержание ТЦХМ°		Электрические характеристики		$N \cdot 10^{-19}, \text{эв}^{-1}$	Шифр соединения	Содержание ТЦХМ°		Электрические характеристики		$N \cdot 10^{-19}, \text{эв}^{-1}$
	вес, %	моль/осново-молекула полими-ра	$-1g(\sigma_{20})^{\circ}$	$E_a, \text{эв}$			вес, %	моль/осново-молекула полими-ра	$-1g(\sigma_{20})^{\circ}$	$E_a, \text{эв}$	
ПВМП-3*	0	0	9,3	0,53	2,1	ПВМП-43	60	1,0	8,1	0,45	—
ПЭП-41	30	0,5	6,2	0,30	3,5	ПВМП-44	120	2,0	8,6	0,41	—
ПЭП-42	90	1,5	5,3	0,23	240	ПМА-31 *	0	0	5,0	0,30	7,5
ПЭП-3Ж*	0	0	11	0,89	3,6	ПМА-41	5	0,1	4,6	0,23	6,2
ПВМП-44	6	0,1	11,2	0,60	—	ПМА-42	10	0,2	4,7	0,20	10,5
ПВМП-42	30	0,5	8,2	0,40	—	ПМА-43	20	0,4	4,7	0,21	83

\* Формулы простых ион-радикальных солей ПЭП-3, ПВМП-3 и ПМА-31 см. в табл. 1.

Числом длины метиленовых мостиков с 3 до 6 и 10 указывает на наличие взаимодействия по цепи и в случае отсутствия  $\pi$ -связей. Однако тот факт, что электрические свойства солей ПМА и ПЭП сравнимы, показывает, что в изученных системах наличие  $\pi$ -связей не является основным фактором, определяющим электропроводность таких соединений.

Высокая проводимость солей ПМА, в которых атом азота находится в основной цепи полимера, а также тот факт, что приближение  $\text{N}^+$  к основной углеродной цепи повышает проводимость системы, указывает на важную роль четвертичного азота в процессе проводимости исследуемых соединений — если азот не экранирован объемистыми заместителями, как в случае ПК.

Сопоставление данных рентгеноструктурного анализа и электропроводности показало, что структурная упорядоченность, облегчающая межмолекулярный перенос электрона, способствует росту проводимости системы. Действительно, увеличение содержания заряженных звеньев ТЦХМ<sup>+</sup> и ТЦХМ° в четвертичных и ион-радикальных простых и комплексных солях соответственно сопровождается ростом как  $\sigma$ , так и концентрации кристаллической фазы полимера. Аморфные же полимеры ПК, упорядочение структуры которых затруднено из-за объемистых заместителей у четвертичного азота, имеет высокое сопротивление.

Существенную роль при образовании систем с высокой проводимостью играет тип комплекса, определяющий интенсивность электронных переносов в системе. Это подтверждается, в частности, данными, полученными при исследовании парамагнетизма солей. Так, незаряженный полимер ПЭП-1 и его четвертичные соли ПЭП-2 обнаруживают слабый сигнал ЭПР (табл. 1). Образование ион-радикальных (особенно комплексных) солей приводит к значительному возрастанию числа ПМЦ (ПЭП-3, ПЭП-41 и ПЭП-42, табл. 2). Однако повышенная концентрация ПМЦ является необходимым, но еще недостаточным условием для обеспечения высокой про-

водимости подобных систем. Рост концентрации ПМЦ с увеличением содержания ТЦХМ° наблюдается и после того, как произошло насыщение σ. Это указывает на существование оптимального для электропроводности состава комплексных солей, соответствующего содержанию не более 1 моля ТЦХМ° на осново-моль полимера.

Следует отметить, что для четвертичных солей ПЭП был обнаружен компенсационный эффект (рис. 3): несмотря на резкое уменьшение  $E_s$  с ростом степени алкилирования величина σ почти не меняется. Это означает, что при изменении в широких пределах соотношения заряженных и незаряженных звеньев сохраняется единый механизм проводимости и, следовательно, одна и та же структура вещества, ответственная за электропроводность.

Таким образом, для изученных систем наблюдается тенденция к повышению проводимости с ростом содержания четвертичного азота, концентрации ТЦХМ<sup>-</sup> и ТЦХМ°. Существенное значение имеет при этом структурная упорядоченность системы. Это позволяет сделать вывод о том, что проводимость подобных систем обусловлена образованием структур с участием N<sup>+</sup>, ТЦХМ<sup>-</sup> и ТЦХМ°, аналогичных, по-видимому, установленным в низкомолекулярных ион-радикальных солях ТЦХМ [9].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 II 1972

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дулов, Успехи химии, 35, 1853, 1966.
2. А. Рембаш, А. М. Нерманн, R. E. Stewart, G. Gutmann, J. Phys. Chem., 73, 513, 1969.
3. W. S. Siemons, P. E. Bierstedt, R. G. Kepler, J. Chem. Phys., 39, 3523, 1963.
4. А. А. Берлин, А. И. Шерле, В. В. Кузина, А. А. Дулов, Авт. свид. 280834, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28, 109.
5. А. А. Берлин, Г. Е. Заиков, В. В. Кузина, Н. А. Маркова, В. Н. Петровская, А. И. Шерле, Высокомолек. соед. А15, 527, 1973.
6. J. L. R. Williams, D. G. Borgden, Makromolek. Chem., 73, 203, 1964; Химия и технол. полимеров, 1964, № 11, 3.
7. Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б14, 338, 1972.
8. Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, Ал. Ал. Берлин, А. Г. Пономаренко, Докл. АН СССР, 198, 894, 1971.
9. Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Ж. структ. химии, 13, 547, 1972.

УДК 541.64:547.422

#### О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*Е. И. Сембай, О. А. Кучеренкова, Б. М. Голодышин,  
И. П. Хорошилова*

Кротоновые моноэфиры являются малоактивными мономерами в реакциях радикальной полимеризации [1, 2], а олигоэфиры в подобных случаях почти не изучены [3].

В данном сообщении приведены результаты исследования инициированной полимеризации олигоэфиров на основе кротоновой кислоты и алифатических гликолов, синтезированных взаимодействием кротонилхлорида с гликолями в присутствии триэтиламина.

#### Экспериментальная часть

Полимеризацию олигоэфиров проводили в ампулах диаметром 10 мм. Ампулы с навеской мономера и перекиси вакуумировали, продували азотом и запаивали. Нагревание ампул проводили в масляном термостате, температуру в котором регулировали с помощью контактного реле с точностью ±0,2°. Через определенные промежутки